

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053436

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/534,200  
Filing date: 02 January 2004 (02.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2005 (19.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 21, 2004

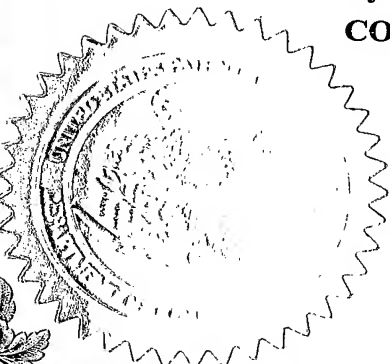
THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.


APPLICATION NUMBER: 60/534,200

FILING DATE: January 02, 2004

PCT/EP04/53436

By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



  
P. SWAIN  
Certifying Officer

**PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 246823US0PROV

**INVENTOR(s)/APPLICANT(s)**

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
VANDEVIJVER	Eric		BRUSSELS, Belgium
COISNE	Jean-Marc		JEMEPPE-SUR-SAMBRE, Belgium
LAMBERT	Yves-Jules		WEMMEL, Belgium

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

**TITLE OF THE INVENTION (280 CHARACTERS MAX)**

PROCEDE DE FABRICATION DE MATERIAUX COMPOSITES, MATERIAUX COMPOSITES ET MISE EN OEUVRE DE CEUX-CI

**CORRESPONDENCE ADDRESS**

Customer Number

**22850**

Phone: (703) 413-3000

Fax: (703) 413-2220

**ENCLOSED APPLICATION PARTS**

☒ Specification *Number of Pages:* 18 ☐ CD(s), Number  
☒ Drawing(s) *Number of Sheets:* 5 ☒ Other (specify): Application Data Sheet; White Advance Serial Number Card

**METHOD OF PAYMENT**

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.  
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees  
☐ Credit card payment form is attached to cover the Provisional Filing Fees in the amount of \_\_\_\_\_  
☒ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

PROVISIONAL \$160.00  
FILING FEE  
AMOUNT

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

1/2/04  
DATE

FD Vastine  
Frederick D. Vastine, Ph.D.  
Registration Number: 27,013

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

Procédé de fabrication de matériaux composites, matériaux composites  
et mise en œuvre de ceux-ci

La présente invention concerne un procédé de fabrication de matériaux  
composites, des matériaux composites et la mise en oeuvre de matériaux  
5 composites.

Ces dernières années, des efforts de recherche importants ont été investis  
dans la mise au point de matériaux composites, en particulier de nanocomposites  
c'est-à-dire des polymères renforcés avec une charge de dimension nanoscopique  
(c'est-à-dire dont au moins une des dimensions caractéristique est de l'ordre du  
10 nanomètre, voire des dizaines de nanomètres). De tels composites trouvent leur  
application dans des domaines divers tels que l'automobile et l'emballage. Ils  
présentent des propriétés remarquables, telles que l'ignifugation, dues à la taille  
et à la haute anisotropie des charges nanoscopiques.

De telles charges sont potentiellement disponibles (c'est-à-dire disponibles  
15 moyennant un traitement adéquat) dans la nature sous forme de composés  
lamellaires tels que des argiles lamellaires. La dimension caractéristique des  
argiles est leur épaisseur, d'une dimension de 1 à 100 nm, à condition de pouvoir  
les isoler des agrégats qu'elles forment naturellement et qui présentent une taille  
supérieure. Il convient toutefois de pouvoir intercaler les chaînes de polymère  
20 entre les lamelles d'argile et en outre, de préférence, d'exfolier l'argile (c'est-à-  
dire de séparer ses lamelles) pour qu'elle puisse effectivement être dispersée  
dans le polymère à l'échelle nanoscopique. Or, les argiles sont des substances  
hydrophiles alors que la plupart des polymères sont hydrophobes. Donc faire en  
sorte que des molécules de polymère dans la structure lamellaire de l'argile et la  
25 disloquent nécessitent généralement une modification de cette dernière pour la  
rendre plus organophile.

Ainsi, on a déjà proposé des procédés permettant soit la modification de  
l'argile avec des composés appropriés (par exemple des surfactants organiques  
de type ammonium ou phosphonium, des silanes, ...) préalablement à son  
30 incorporation dans une matrice de polymère, par exemple lors d'une mise en  
oeuvre où on porte le polymère à une température supérieure ou égale à sa  
température de fusion ou de gélification, soit la modification in situ de l'argile  
par au moins une substance appropriée telle un agent gonflant. On a également

proposé d'autres procédés tels ceux faisant intervenir la polymérisation de certains monomères in situ dans de l'argile modifiée ou l'incorporation directe de polymères en solution entre les lamelles d'argile suite à des phénomènes d'échange ionique. Ces procédés présentent néanmoins l'inconvénient  
5 d'impliquer une étape de prétraitement de l'argile avec des agents coûteux et/ou spécifiques à un polymère donné.

Ainsi, la demande de brevet WO 00/78540 décrit l'utilisation d'argiles modifiées par un surfactant (sel de type « onium ») pour la fabrication de nanocomposites au moyen de procédés en extrudeuse ou en solution dans des  
10 solvants. Toutefois, cette technique est limitée à des polymères s'intercalant facilement dans la structure lamellaire de l'argile. Elle nécessite en outre le recours à une étape de traitement séparée, avec des surfactants particuliers.

Quant aux brevets US 6,057,396 et US 6,271,297, ils décrivent un procédé consistant à gonfler de l'argile au moyen d'un agent gonflant qui comprend de  
15 préférence un monomère susceptible de polymériser in situ entre les lamelles de l'argile lors d'une extrusion dite « réactive ». Ce procédé n'est donc pas applicable à la fabrication de tout type de matériau composite puisque le polymère qui a polymérisé in situ doit être identique ou compatible avec celui de la matrice du nanocomposite.

20 La présente invention a pour objet de fournir un procédé permettant d'obtenir des matériaux composites sans avoir à modifier l'argile au préalable, en particulier par des agents coûteux et/ou à être limité dans le choix du polymère.

La présente invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un ou plusieurs matériaux composites (M) comprenant une étape (E) selon laquelle on  
25 sèche par atomisation une dispersion (D) comprenant :

- (a) un ou plusieurs polymères,
- (b) un ou plusieurs composés lamellaires, et
- (c) un ou plusieurs liquides de dispersion.

Le séchage par atomisation peut être notamment de trois types,  
30 l'atomisation par turbine, l'atomisation au moyen d'air comprimé à travers des buses à deux fluides et l'atomisation par compression-détente au moyen de buses à un fluide. On entend par séchage par atomisation par turbine, un séchage où la dispersion aqueuse sort rapidement de la turbine après répartition dans un disque à canaux tournant à grande vitesse. Ainsi, les forces résultantes et importantes de  
35 friction avec l'air de séchage engendrent la formation de granulométries d'un diamètre moyen généralement compris entre 15 et 70  $\mu\text{m}$ . On entend par séchage

par atomisation au moyen d'air comprimé à travers des buses à deux fluides, un séchage où l'air comprimé circule tangentiellement dans l'enveloppe extérieure d'une buse à deux fluides comprenant deux parties concentriques, tandis que la dispersion aqueuse est entraînée sous faible pression dans la tubulure centrale.

5 Ainsi l'aspiration par l'air comprimé à la sortie de la tubulure engendre des forces de friction élevées donnant lieu à la formation de granulométries d'un diamètre moyen généralement compris entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . On entend par séchage par atomisation par compression-détente au moyen de buses à un fluide, un séchage où la dispersion de polymère préalablement comprimée par une pompe  
10 est détendue à la sortie d'une buse à un fluide, engendrant un produit de plus grosse granulométrie d'un diamètre moyen généralement compris entre 80 et 150  $\mu\text{m}$ . Le séchage par atomisation est de préférence le séchage par atomisation par turbine.

Le ou les polymères peuvent être de nature chimique quelconque. Le ou les  
15 polymères sont de préférence des polymères d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés. On entend par polymères d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, à la fois les homopolymères de monomères éthyléniquement insaturés et les copolymères que forment ces monomères avec d'autres monomères éthyléniquement insaturés.

20 A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés, on peut citer les monomères acryliques tels que l'acrylate d'éthyle, les monomères styréniques tels que le styrène, les monomères oléfiniques tels que le butadiène, les monomères d'esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle et les monomères halogénés.

25 Le ou les polymères sont de manière particulièrement préférée des polymères halogénés. Par polymères halogénés, on entend désigner, les homopolymères de monomères halogénés et les copolymères que forment ceux-ci avec au moins un autre monomère éthyléniquement insaturé. A titre d'exemples de monomères halogénés, on peut citer les monomères iodés tels que  
30 l'iodure de vinyle, les monomères bromés tels que le bromure de vinyle, les monomères fluorés et les monomères chlorés.

Le ou les polymères sont de manière tout particulièrement préférée choisis parmi les polymères fluorés et les polymères chlorés.

35 Par polymères fluorés, on entend désigner les homopolymères de monomères fluorés et les copolymères que forment ceux-ci avec au moins un autre monomère halogéné ou avec un autre monomère éthyléniquement insaturé

non halogéné tel l'éthylène, l'acétate de vinyle et les monomères acryliques ou méthacryliques. Par monomères fluorés, on entend désigner, les monomères fluorés éthyléniquement insaturés qui sont aliphatiques et qui ont pour seul(s) hétéroatome(s) un ou plusieurs atomes de fluor et, éventuellement en outre, un ou plusieurs atomes de chlore. A titre d'exemples de monomères fluorés, on peut citer le chlorotrifluoroéthylène, le trifluoroéthylène, les monomères perfluorés tels que le tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène, les monomères fluorés exempts d'atomes de chlore et dont le nombre d'atomes de fluor vaut 1 tels le fluorure d'allyle et le fluorure de vinyle, ainsi que les monomères fluorés exempts d'atomes de chlore et dont le nombre d'atomes de fluor vaut 2 tels le 3,3,3-trifluoropropène et le fluorure de vinylidène.

Une préférence particulière est accordée aux polymères du fluorure de vinylidène. Par polymère du fluorure de vinylidène, on entend désigner aux fins de la présente invention tous les polymères contenant au moins environ 50 % en poids d'unités monomériques dérivées du fluorure de vinylidène, donc aussi bien les homopolymères du fluorure de vinylidène, que les copolymères du fluorure de vinylidène avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés, avantageusement fluorés. A titre d'exemples d'autres monomères fluorés utilisables, on peut mentionner le fluorure de vinyle, le trifluoréthylène, le chlorotrifluoréthylène, le tétrafluoréthylène et l'hexafluoropropylène.

Par polymères chlorés, on entend désigner les homopolymères de monomères chlorés et les copolymères que forment ceux-ci avec au moins un autre monomère halogéné ou avec un autre monomère éthyléniquement insaturé non halogéné tel les esters vinyliques, les monomères acryliques ou méthacryliques, les monomères styréniques et les monomères oléfiniques. Par monomères chlorés, on entend désigner, les monomères chlorés éthyléniquement insaturés qui sont aliphatiques et qui ont pour seul(s) hétéroatome(s) un ou plusieurs atomes de chlore. A titre d'exemples de monomères chlorés, on peut citer les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 1 (tels le chlorure d'allyle, le chlorure de crotyle et le chlorure de vinyle), les monomères chlorés dont le nombre d'atomes de chlore vaut 2 (tels le 1,1-dichloropropène, le 1,3-dichloropropène, le 2,3-dichloropropène et le chlorure de vinylidène), le trichloroéthylène, le 1,1,3-trichloropropène et le tétrachloroéthylène.

Une préférence particulière est accordée aux polymères du chlorure de vinyle. Par polymère du chlorure de vinyle, on entend désigner aux fins de la présente invention tous les polymères contenant au moins environ 50 % en poids

d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle, donc aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle, que les copolymères du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés. A titre d'exemples de monomères éthyléniquement insaturés copolymérisables avec le chlorure de vinyle, on peut mentionner les monomères fluorés tels que le fluorure de vinylidène, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle; les monomères acryliques comme l'acrylate de n-butyle, les monomères styréniques comme le styrène, les monomères oléfiniques comme l'éthylène, le propylène et le butadiène.

Le ou les polymères sont de manière vraiment tout particulièrement préférée des polymères chlorés. On a obtenu d'excellents résultats avec des homopolymères du chlorure de vinyle.

Le ou les polymères peuvent être obtenus par n'importe quel procédé de polymérisation. Le ou les polymères sont de préférence obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire. A titre d'exemples de polymères obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire, on peut citer les polymères obtenus par un procédé de polymérisation en suspension aqueuse, en solution, en microsuspension aqueuse, en émulsion aqueuse ou en masse. Le ou les polymères sont de manière particulièrement préférée obtenus par un procédé de polymérisation en microsuspension aqueuse ou en émulsion aqueuse.

Par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'émulsionnants et d'initiateurs radicalaires hydrosolubles.

Par polymérisation radicalaire en microsuspension aqueuse, encore appelée en dispersion aqueuse homogénéisée, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout procédé de polymérisation radicalaire s'effectuant en milieu aqueux en présence d'émulsionnants et d'initiateurs oléosolubles et dans lequel on réalise une émulsion de gouttelettes de monomères grâce à une agitation mécanique puissante.

Le ou les composés lamellaires peuvent être des composés inorganiques ou des hybrides organiques-inorganiques. Le ou les composés lamellaires sont de préférence des argiles lamellaires naturelles ou synthétiques. A titre d'exemples d'argiles lamellaires, on peut citer les vermiculites, les séricites, les halloysites, les kaolinites, les micas, les smectites, les hydrotalcites et les laponites. Les composés lamellaires sont de manière particulièrement préférée des smectites,

des hydrotalcites ou des laponites. A titre d'exemples de smectites, on peut citer les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les beidellites, les nontronites, les hectorites, les stevensites et les sauconites. Le ou les composés lamellaires sont de manière tout particulièrement choisis parmi les montmorillonites. A titre  
5 d'exemples de montmorillonites, on peut citer les montmorillonites telles que les montmorillonites sodiques, sodiques-calciques ou modifiées organiquement, par exemple par des ammoniums quaternaires alkylés. De manière vraiment tout particulièrement préférée, le composé lamellaire est une montmorillonite sodique.

10 La quantité du ou des composés lamellaires dans le ou les matériaux composites, exprimée en % en poids du ou des composés lamellaires à l'état sec rapporté au poids du ou des polymères à l'état sec, peut être quelconque. La quantité du ou des composés lamellaires est de préférence comprise entre 0,001 et 20 %, de manière particulièrement préférée entre 0,01 et 10 %, de manière tout  
15 particulièrement préférée entre 0,5 et 6 %.

Le ou les liquides de dispersion peuvent être de nature chimique quelconque. Le ou les liquides de dispersion sont de préférence des composés chimiques polaires. A titre d'exemples de composés chimiques polaires, on peut citer les amides telles que le diméthylformamide, les alcools tels que l'éthanol,  
20 les éthers tels que l'éther diéthylique, et l'eau. Le liquide de dispersion est de manière particulièrement préférée l'eau.

La quantité du ou des liquides de dispersion dans la dispersion (D), exprimée en % en poids du ou des liquides de dispersion rapporté au poids de la dispersion (D) peut être quelconque. La quantité du ou des liquides de dispersion  
25 est de préférence comprise entre 30 et 90 %, de manière particulièrement préférée entre 40 et 80 %, de manière tout particulièrement préférée entre 50 et 70 %.

La dispersion (D) comprend en outre avantageusement (d) un ou plusieurs agents tensioactifs.

30 Le ou les agents tensioactifs sont avantageusement des dispersants ou des émulsionnants. A titre d'exemples de dispersants, on peut citer l'alcool polyvinylique, la gélatine ou la méthylcellulose. A titre d'exemples d'émulsionnants, on peut citer des émulsionnants non ioniques tels que les alkylphénols éthoxylés ou des émulsionnants anioniques. Le ou les agents  
35 tensioactifs sont de préférence des émulsionnants anioniques. A titre d'exemples d'émulsionnants anioniques, on peut citer les sels de carboxylates d'alkyle, les

sels de sulfonates d'alkyle, les sels de sulfonates d'arylalkyle, les sels de sulfates d'alkyle ou les sels d'acides gras. Le ou les agents tensioactifs sont de manière particulièrement préférée des sels de sulfonates d'arylalkyle, des sels de sulfates d'alkyle ou des sels d'acides gras. A titre d'exemple de sels de sulfonates d'arylalkyle, on peut citer le sulfonate de dodécylbenzène sodique. A titre d'exemple de sels de sulfates d'alkyle, on peut citer le sulfate de lauryle sodique. A titre d'exemples de sels d'acides gras, on peut citer le myristate ammonique. De manière tout particulièrement préférée, le ou les agents tensioactifs sont le sulfonate de dodécylbenzène sodique, le sulfate de lauryle sodique ou le myristate ammonique.

La quantité du ou des agents tensioactifs dans le ou les matériaux composites selon le procédé de l'invention, exprimée en % en poids du ou des agents tensioactifs rapporté au poids du ou des polymères à l'état sec, peut être quelconque. La quantité du ou des agents tensioactifs est de préférence supérieure ou égale à 0,02 %, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,2 %, de manière tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,5 %.

Le procédé comprend avantageusement une étape (E') de préparation de la dispersion (D), antérieure à l'étape (E). La dispersion (D) est préparée de préférence :

- en mélangeant une dispersion (A) comprenant au moins (a) avec (b), ou
- en mélangeant une dispersion (A) comprenant au moins (a) avec une dispersion (B) comprenant au moins (b), ou
- par polymérisation dans (c) d'un ou plusieurs monomères en (a) un ou plusieurs polymères en présence de (b) et, le cas échéant, de (d).

La dispersion (D) est préparée de manière particulièrement préférée en :

- en mélangeant une dispersion (A) comprenant (a), (c) et, le cas échéant, (d) avec (b), ou
- en mélangeant une dispersion (A) comprenant (a), une partie de (c) et, le cas échéant, (d), avec une dispersion (B) comprenant (b) et le solde de (c).

La dispersion (D) est préparée de manière tout particulièrement préférée en mélangeant une dispersion (A) comprenant (a), une partie de (c) et, le cas échéant, (d), avec une dispersion (B) comprenant (b) et le solde de (c).

Le procédé comprend avantageusement une ou plusieurs étapes (E''), postérieures à l'étape (E), selon lesquelles le ou les matériaux composites sont traités de manière à en régler la morphologie. On définit la morphologie du ou

des matériaux composites par le diamètre moyen et/ou le facteur de forme moyen des particules du ou desdits matériaux. Le diamètre moyen des particules peut être déterminé selon la norme ISO 1624 ou toute autre méthode équivalente, par exemple, au moyen d'un appareil utilisant la diffraction d'une source laser. On entend par facteur de forme, le rapport entre la plus grande et la plus petite dimension des particules. On entend par facteur de forme moyen,

$$\overline{F} = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{n}$$

avec  $F_i$  étant le facteur de forme de la particule  $i$  mesuré par analyse d'image de vue microscopique électronique à balayage et  $n$  étant le nombre de particules  $i$  évaluées.

La morphologie du ou des matériaux composites peut être réglée de manière non limitative par broyage, classification ou broyage suivi d'une classification.

Ensuite, l'invention a également pour objet un ou plusieurs matériaux composites qui présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux composites de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'objet de l'invention concerne également des matériaux composites ( $M'$ ) comprenant :

- (a') un ou plusieurs polymères,
- (b') un ou plusieurs composés lamellaires, et
- (d') au moins 0.02 % en poids d'un ou plusieurs agents tensioactifs rapporté au poids de (a') à l'état sec.

Les matériaux composites selon l'invention sont de préférence sous forme de poudre.

Le ou les polymères (a') répondent aux mêmes caractéristiques que le ou les polymères (a), à quelque niveau de préférence que ce soit.

Le ou les composés lamellaires (b') répondent aux mêmes caractéristiques que le ou les composés lamellaires (b), à quelque niveau de préférence que ce soit.

Le ou les agents tensioactifs (d') répondent aux mêmes caractéristiques que le ou les agents tensioactifs (d), à quelque niveau de préférence que ce soit.

La quantité du ou des agents tensioactifs dans les matériaux composites selon l'invention, exprimée en % en poids du ou des agents tensioactifs rapporté au poids du ou des polymères à l'état sec, est supérieure ou égale à 0,02 %, de

manière préférée supérieure ou égale à 0,2 % et de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,5 %.

Les proportions des autres ingrédients des matériaux composites selon l'invention sont identiques et répondent aux mêmes caractéristiques que les ingrédients de la dispersion (D) mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, à quelque niveau de préférence que ce soit.

Le ou les matériaux composites selon l'invention peuvent avoir n'importe quel type de structure. La structure dudit matériau est de préférence une structure intercalée ou une structure exfoliée, de manière particulièrement préférée une structure exfoliée. On entend par structure intercalée, une structure où le ou les polymères sont localisés de manière ordonnée entre la ou les couches de composés lamellaires avec une distance accrue et répétée de quelques nanomètres entre les couches, tandis qu'on entend par structure exfoliée, une structure où la ou les couches de composés lamellaires sont dispersées aléatoirement dans tout le polymère ou mélange de polymères et caractérisée par l'absence de pic de diffraction des rayons X caractéristique du ou des composés lamellaires.

Le ou les matériaux composites selon l'invention sont avantageusement constitués des particules ayant un diamètre moyen inférieur ou égal à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur ou égal à 150  $\mu\text{m}$  et de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 100  $\mu\text{m}$ .

Le ou les matériaux composites selon l'invention sont avantageusement constitués des particules ayant un diamètre moyen supérieur ou égal à 2  $\mu\text{m}$ , de préférence supérieur ou égal à 5  $\mu\text{m}$ , de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 10  $\mu\text{m}$ .

Le ou les matériaux composites selon l'invention sont avantageusement constitués de particules ayant un facteur de forme moyen inférieur ou égal à 4, de préférence inférieur ou égal à 3, de manière particulièrement préférée inférieur ou égal à 1,5.

La quantité du ou des composés lamellaires dans le ou les matériaux composites selon l'invention, exprimée en % en poids du ou des composés lamellaires à l'état sec rapporté au poids du ou des polymères à l'état sec, peut être quelconque. La quantité du ou des composés lamellaires est de préférence comprise entre 0,001 et 20 %, de manière particulièrement préférée entre 0,01 et 10 %, de manière tout particulièrement préférée entre 0,5 et 6 %.

Le ou les matériaux composites selon l'invention sont avantageusement obtenus par le procédé selon l'invention.

L'objet de l'invention concerne également un procédé de mise en œuvre du ou des matériaux composites selon l'invention, comprenant une étape (E''') selon laquelle on prépare un plastisol. On entend par plastisol, une suspension colloïdale d'un ou plusieurs polymères dans un ou plusieurs plastifiants, suspension relativement stable dans le temps et dont la caractéristique principale est le comportement rhéologique.

L'objet de l'invention concerne enfin un procédé de mise en œuvre du ou des matériaux composites, comprenant une étape (E''') selon laquelle on porte le ou les polymères du ou desdits matériaux à une température supérieure ou égale à leur température de fusion ou de gélification.

Le ou les matériaux composites selon le procédé de mise en œuvre comprenant une étape (E''') sont avantageusement mélangés avec un ou plusieurs additifs.

Le ou les additifs peuvent être de nature chimique quelconque. A titre d'exemple d'additifs, on peut citer des stabilisants, des lubrifiants, des aides à la mise en œuvre, des charges, des modificateurs de rigidité, des pigments ou des plastifiants.

La présente invention fournit un procédé permettant d'obtenir facilement un matériau composite avec une structure exfoliée sans présenter les inconvénients d'étapes de prétraitement de l'argile avec des agents coûteux et/ou spécifiques à un polymère donné. La présente invention permet également d'obtenir des matériaux composites présentant des caractéristiques intéressantes telles qu'une meilleure morphologie (taille des particules, facteur de forme) mais aussi un meilleur écoulement (coulabilité). La présente invention permet aussi de préparer, à partir desdits matériaux, des articles présentant une meilleure rigidité, les articles étant d'autant plus rigides que la masse moléculaire du polymère est plus faible. La présente invention permet enfin de préparer, à partir desdits matériaux, des plastisols présentant des propriétés de viscosité intéressantes telles qu'une viscosité plus élevée à bas gradient de vitesse.

Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

Les analyses et déterminations utilisées dans les exemples qui suivent ont été réalisées comme explicité ci-après.

Analyse par microscopie optique

Les coupes microtomiques (épaisseur 15 µm) ont été réalisées à l'aide d'un microtome LEITZ® à glissière. L'analyse par microscopie optique a été réalisée à un grossissement allant de 120 x (photo en annexe) à 240 x, en lumière polarisée/analysée à l'aide d'un microscope POLYVAR® de la firme Reichert.

5 Analyse par microscopie électronique

Les coupes microtomiques (épaisseur 15 µm) ont été réalisées à l'aide d'un appareil SUPERNOVA® de la firme Reichert.

L'examen par microscopie électronique a été réalisé à des grossissement allant de 10 000 x à 100 000 x à l'aide d'un appareil ELMISKOP® 102 de la  
10 firme Siemens.

Détermination du nombre K

La mesure du nombre K a été réalisée selon la norme ISO 1628/2.

Détermination de la rigidité

La mesure de rigidité DMTS, c'est-à-dire le module de conservation en  
15 MPa en fonction de la température en degré Celsius, a été réalisée à l'aide d'un appareil DMTS GABO®, modèle EPLEXOR® 500N, selon un mode de sollicitation en traction, à une fréquence de 20 Hz, entre 20 et 150°C, avec une rampe de température de 2°C par minute.

Détermination de la résilience

20 La résilience en traction en Joules (J) a été mesurée à température ambiante selon la norme ISO 8256.

Détermination de la viscosité

La viscosité a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre de la firme Mettler Toledo avec un corps de mesure MS108.

25 Exemple 1 (selon l'invention)

1.1. Dispersion de montmorillonite

Dans un récipient équipé d'un agitateur, on a introduit tout d'abord 6,30 kg d'eau déminéralisée, puis, sous agitation douce, on a introduit progressivement 0,70 kg de montmorillonite sodique IKOMONT NA-F WHITE  
30 de la firme IKA. Ensuite, on a fermé le récipient au moyen d'un couvercle et on a agité plus énergiquement le mélange pendant 5 minutes.

1.2. Dispersion de polymère

On a utilisé une dispersion aqueuse d'homopolymère de chlorure de vinyle obtenue par polymérisation en microsuspension et comportant les  
35 caractéristiques suivantes. La teneur en matière sèche était de 47 % en poids rapporté au poids de la dispersion aqueuse. Le nombre K était de 72. La quantité

d'émulsionnant était de 12 g de sulfonate de dodécylbenzène sodique par kg de polymère à l'état sec.

### 1.3. Mélange et séchage

Sous une agitation faible, on a ajouté 7 kg de dispersion de  
5 montmorillonite à 29,79 kg de dispersion de polymère. Ce mélange a ensuite été  
séché par atomisation à l'aide d'un sécheur Minor P-6.3 de la firme Niro équipé  
d'une turbine FU11 ayant un diamètre de 120 mm de diamètre dans les  
conditions suivantes. La vitesse de rotation de la turbine était de 10500 tr/min.  
La température de l'air entrant était de 178°C. La température de l'air  
10 sortant était de 78°C. On a obtenu de la sorte un matériau composite comprenant  
de la montmorillonite et de l'homopolymère de chlorure de vinyle. Le diamètre  
moyen du matériau composite obtenu, mesuré au moyen d'un granulomètre laser  
MALVERN® MS2000 était de 20 µm. Le facteur de forme, déterminé par  
microscopie électronique au moyen d'un microscope à balayage de marque  
15 LEO® DSM982 à un grossissement de 600x, était de 1,25.

### 1.4. Mise en œuvre

On a ajouté 100 g de matériau composite obtenu en 1.3. à 3 g d'un  
stabilisant thermique de type Ca/Zn et 6 g d'un agent renforçant au choc de type  
acrylique. La composition a été mise en œuvre par malaxage à 165°C sur un  
20 malaxeur à cylindres de la firme Collin équipé de rouleaux d'un diamètre de  
150 mm. Le crêpe a été pressé sous forme de plaque par pressage sur une presse  
hydraulique 30T de la firme Lafarge à une température de 175°C.

### Exemple 2 (selon l'invention)

#### 2.1. Dispersion de montmorillonite

25 La dispersion de montmorillonite a été préparée comme décrit à  
l'exemple 1.

#### 2.2. Dispersion de polymère

On a utilisé une dispersion aqueuse d'homopolymère de chlorure de  
vinyle obtenue par polymérisation en microsuspension et comportant les  
30 caractéristiques suivantes. La teneur en matière sèche était de 44 % en poids  
rapporté au poids de la dispersion aqueuse. Le nombre K était de 60. La quantité  
d'émulsionnant était de 12 g de sulfonate de dodécylbenzène sodique par kg de  
polymère à l'état sec.

### 2.3. Mélange et séchage

35 Sous une agitation faible, on a ajouté 7 kg de dispersion de  
montmorillonite à 31,82 kg de dispersion de polymère. Ce mélange a ensuite été

séché par atomisation comme décrit à l'exemple 1. On a obtenu de la sorte un matériau composite comprenant de la montmorillonite et de l'homopolymère de chlorure de vinyle.

#### 2.4. Mise en œuvre

- 5            On a préparé une composition à base du matériau composite obtenu en 2.3 comme décrit à l'exemple 1.

#### Exemple 3 (exemple comparatif)

On a procédé comme à l'exemple 1, sauf que l'on n'a pas ajouté de dispersion de montmorillonite.

#### 10    Exemple 4 (exemple comparatif)

On a procédé comme dans l'exemple 3, hormis qu'au moment de réaliser le malaxage, on a ajouté 7 kg de montmorillonite au polymère séché.

#### Exemple 5 (évaluation des plaques obtenues dans les exemples 1 à 4)

##### 15    5.1. Analyses par microscopie optique, microscopie électronique et diffraction des rayons X.

- Des analyses par microscopie optique ont été réalisées comme décrit précédemment sur les plaques des exemples 1 et 4 (Figures 1 et 2). Ces analyses ont montré que la plaque de l'exemple 1 comporte 21 agrégats d'épaisseur supérieure ou égale à 2  $\mu\text{m}$  sur une surface de 1  $\text{mm}^2$ , tandis que la plaque de 20 l'exemple 4 comparatif en comporte 159 sur la même surface.

- Une analyse par microscopie électronique en transmission sur coupe a été réalisée comme décrit précédemment sur la plaque de l'exemple 1 (Figure 3). Cette analyse montre la présence de nombreux feuillets de montmorillonite isolés ainsi que quelques agglomérats de faible épaisseur, ce qui suggère que la charge 25 lamellaire est largement exfoliée.

- Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les plaques des exemples 1 et 4. On n'a pas discerné le pic de diffraction caractéristique de la montmorillonite de départ pour la plaque de l'exemple 1. On a discerné un pic de diffraction avec une distance inter planaire de 1 nm correspondant à la 30 montmorillonite de départ pour la plaque de l'exemple 4 comparatif.

Ces différentes analyses suggèrent que la montmorillonite a été exfoliée dans l'exemple 1, tandis que la montmorillonite n'a pas été exfoliée dans l'exemple 4 comparatif.

#### 5.2. Détermination de la rigidité

- 35            La rigidité et la résilience des plaques des exemples 1, 2, 3 et 4 ont été évaluées comme décrit précédemment. Les résultats ont été représentés dans le

Tableau 1. La rigidité a également été représentée à la Figure 4 avec le module de conservation en MPa en ordonnée et la température en degré Celsius en abscisse. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent aux plaques des exemples 1, 2, 3 et 4. L'examen de ces courbes a montré que les plaques des exemple 1 et 2 possèdent une plus grande rigidité que les plaques des exemples 3 et 4 comparatifs. On a constaté que le module de conservation et la résilience de la plaque de l'exemple 2 étaient plus élevés que pour la plaque de l'exemple 1 malgré une masse moléculaire plus faible du polymère.

Tableau 1			
	Température (°C)	Module de conservation (MPa)	Résilience (J)
Ex. 1	25	3050	152
	60	2370	N.M.
	85	1250	N.M.
Ex. 2	25	3290	275
	60	2550	N.M.
	85	927	N.M.
Ex. 3	25	2730	N.M.
	60	2100	N.M.
	85	1090	N.M.
Ex. 4	25	2920	N.M.
	60	2260	N.M.
	85	1140	N.M.

N.M. = Non mesuré

### Exemple 6 (selon l'invention)

#### 6.1. Dispersion de montmorillonite

La dispersion de montmorillonite a été préparée comme décrit dans l'exemple 1.

#### 6.2. Dispersion de polymère

On a utilisé une dispersion aqueuse d'homopolymère de chlorure de vinyle obtenue par polymérisation en émulsion et comportant les caractéristiques suivantes. La teneur en matière sèche était de 41,3 % en poids rapporté au poids de la dispersion aqueuse. Le nombre K était de 70. La quantité d'émulsionnant

était de 6,3 g de sulfate de lauryle sodique et de 7,5 g de myristate ammonique par kg de polymère à l'état sec.

### 6.3. Mélange et séchage

Sous une agitation faible, on a ajouté 7 kg de dispersion de  
5 montmorillonite à 33,90 kg de dispersion de polymère. Ce mélange a ensuite été  
séché par atomisation à l'aide d'un sécheur Minor P-6.3 de la firme Niro équipé  
d'une turbine FU11 ayant un diamètre de 120 mm de diamètre dans les  
conditions suivantes. La vitesse de rotation de la turbine était de 10500 tr/min.  
La température de l'air entrant était de 190°C. La température de l'air  
10 sortant était de 73°C. On a obtenu de la sorte un matériau composite comprenant  
de la montmorillonite et de l'homopolymère de chlorure de vinyle.

### 6.4. Mise en œuvre

On a réalisé un plastisol en mélangeant 100 g du matériau composite  
préparé en 6.3. et 150 g de plastifiant diisononylphtalate à l'aide d'un mélangeur  
15 DISPERMAT® de la firme VMA-Getzmann GmbH Verfahrenstechnik dans les  
conditions suivantes. La vitesse de rotation était de 2000 tr/min. La température  
était de 23°C. Le temps de mélange était de 5 minutes. Après dégazage sous vide  
de l'oxygène présent dans le mélange, on a laissé reposer le plastisol pendant 2  
heures.

### 20 Exemple 7 (exemple comparatif)

On a procédé comme dans l'exemple 6, sauf que l'on n'a pas  
ajouté de dispersion de montmorillonite.

### Exemple 8 (évaluation des plastisols préparés dans les exemples 6 et 7)

La viscosité des plastisols des exemples 6 et 7 a été évaluée comme décrit  
25 précédemment. On a réalisé un cycle de mesure en gradient de vitesse de 5 à  
700 s<sup>-1</sup> puis de 700 à 5 s<sup>-1</sup>. L'évaluation a été représentée dans la Figure 5 avec la  
viscosité en Pa.s en ordonnée et le gradient de vitesse en s<sup>-1</sup> en abscisse. Les  
courbes 6 et 7 correspondent aux plastisols des exemples 6 et 7. L'examen de ces  
courbes a montré que la viscosité du plastisol de l'exemple 6 est plus élevée que  
30 celui de l'exemple 7. De plus, le plastisol de l'exemple 6 présente un  
comportement pseudoplastique, caractérisé par une augmentation de la viscosité  
à bas gradient de vitesse, tant en augmentant celui-ci qu'en le réduisant.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un ou plusieurs matériaux composites (M)  
comprenant une étape (E) selon laquelle on sèche par atomisation une dispersion  
5 (D) comprenant :

- (a) un ou plusieurs polymères,
- (b) un ou plusieurs composés lamellaires, et
- (c) un ou plusieurs liquides de dispersion.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les  
10 polymères sont des polymères halogénés.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en  
ce que le ou les polymères sont obtenus par un procédé de polymérisation en  
microsuspension ou en émulsion.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en  
15 ce que le ou les composés lamellaires sont des montmorillonites.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en  
ce que la dispersion (D) comprend en outre (d) un ou plusieurs agents  
tensioactifs.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en  
20 ce qu'il comprend une étape (E') de préparation de la dispersion (D), antérieure à  
l'étape (E), selon laquelle la dispersion (D) est préparée en mélangeant une  
dispersion (A) comprenant (a), une partie de (c) et, le cas échéant, (d), avec une  
dispersion (B) comprenant (b) et le solde de (c).

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en  
25 ce qu'il comprend une ou plusieurs étapes (E''), postérieures à l'étape (E), selon  
lesquelles le ou les matériaux composites sont traités de manière à en régler la  
morphologie.

8 - Matériaux composites (M') comprenant :  
(a') un ou plusieurs polymères,  
30 (b') un ou plusieurs composés lamellaires, et

(d') au moins 0,02 % en poids d'un ou plusieurs agents tensioactifs rapporté au poids de (a') à l'état sec.

5 9 - Matériaux composites selon la revendication 8, ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constitués de particules avec un diamètre moyen inférieur ou égal à 100  $\mu\text{m}$ .

10 - Matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constitués de particules avec un diamètre moyen supérieur ou égal à 10  $\mu\text{m}$ .

10 11 - Matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constitués de particules avec un facteur de forme moyen inférieur ou égal à 1,5.

15 12 - Procédé de mise en œuvre d'un ou plusieurs matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui comprend une étape (E''') selon laquelle on prépare un plastisol.

20 13 - Procédé de mise en œuvre d'un ou plusieurs matériaux composites selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, ou préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui comprend une étape (E''') selon laquelle on porte le ou les polymères du ou desdits matériaux à une température supérieure ou égale à leur température de fusion ou de gélification.

## ABREGE

### Procédé de fabrication de matériaux composites, matériaux composites et mise en œuvre de ceux-ci

Procédé de fabrication d'un ou plusieurs matériaux composites (M) comprenant une étape (E) selon laquelle on sèche par atomisation une dispersion (D) comprenant :

- (a) un ou plusieurs polymères,
- (b) un ou plusieurs composés lamellaires, et
- (c) un ou plusieurs liquides de dispersion.

Matériaux composites (M') comprenant :

- (a') un ou plusieurs polymères,
- (b') un ou plusieurs composés lamellaires, et
- (d') au moins 0,02 % en poids d'un ou plusieurs agents tensioactifs rapporté au poids de (a') à l'état sec.

Procédé de mise en œuvre de ces matériaux composites.

Figure 3.

Figure 1

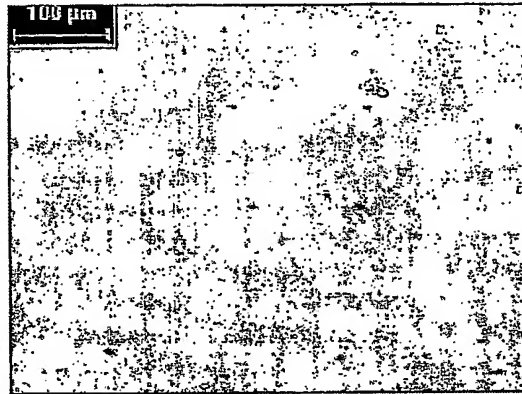


Figure 2

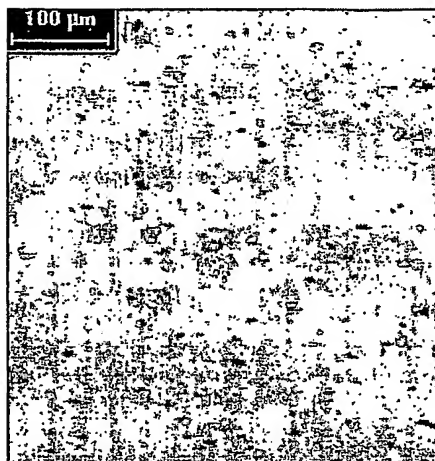


Figure 3

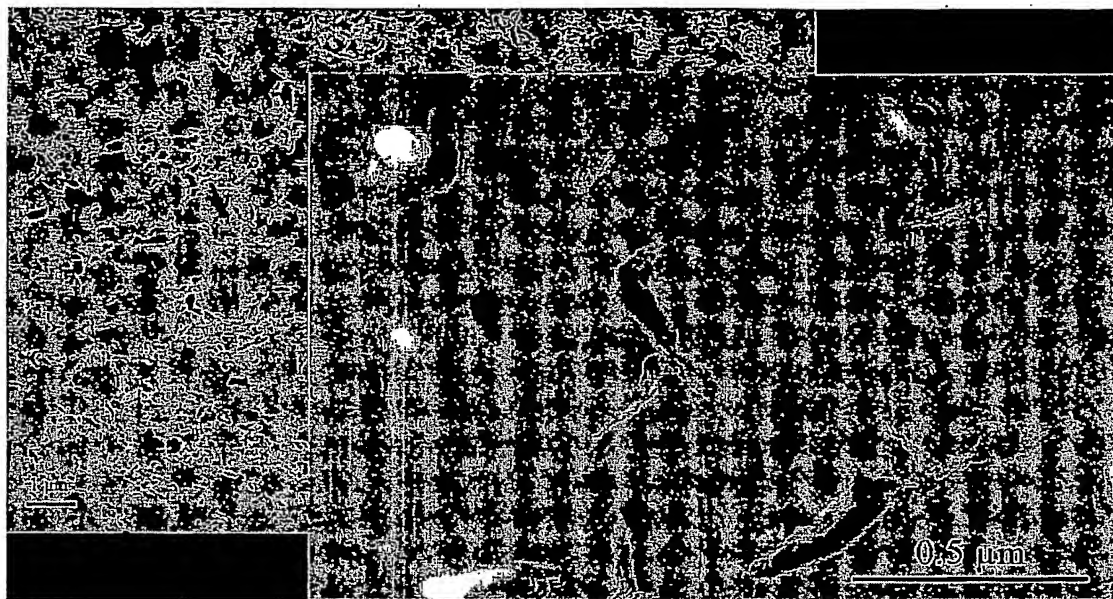


Figure 4

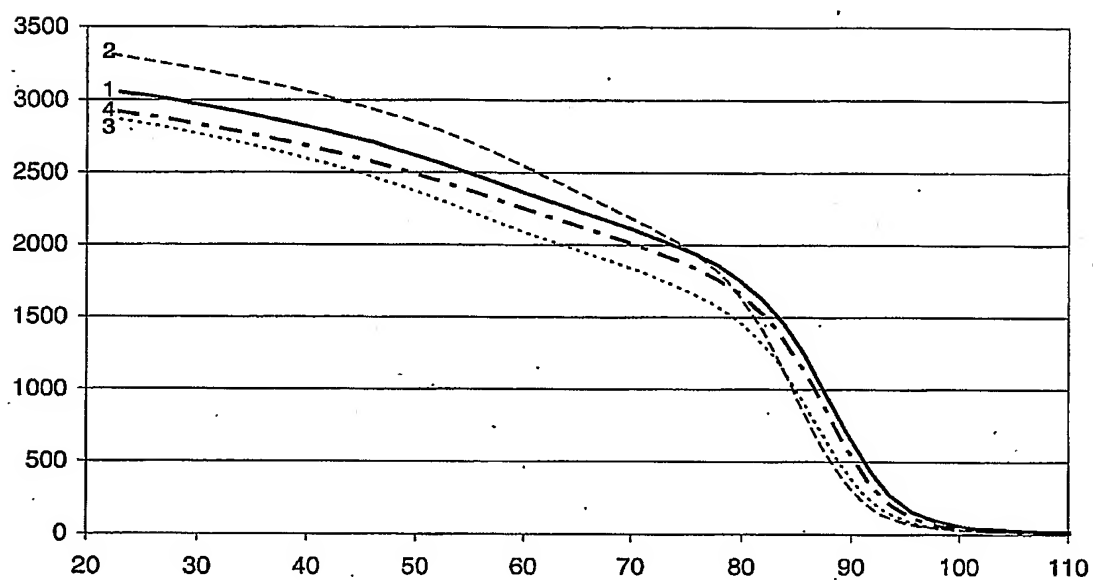


Figure 5

